

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-189322

(43)Date of publication of application : 21.07.1998

(51)Int.Cl.

H01F 1/20

C23C 14/14

H01F 10/12

(21)Application number : 08-350742 (71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 27.12.1996 (72)Inventor : FUJIMORI HIROYASU
MITANI SEIJI
SATO YUICHI
SHINOURA OSAMU

(54) MAGNETIC THIN FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a magnetic thin film which can simultaneously realize a high saturated magnetic flux density and a high specific resistance, can reduce losses caused by eddy currents or ferromagnetic resonance, and can show a high permeability even at a high frequency.

SOLUTION: A soft magnetic thin film in which fine ferromagnetic metal particle phases not longer than 20nm in average particle diameter and ferromagnetic insulating phases not smaller than 1,000 $\mu\Omega$.cm in specific resistance exists in a granular structure and shows a high permeability not smaller than 300 at a high frequency of, for example, not smaller than 500MHz and, at the same time, has a high saturated magnetic flux density of 1.3 T. The ferromagnetic metal phases contain either iron or cobalt or both iron and cobalt as a main component and the ferromagnetic insulating phases are composed of an oxide containing iron and oxygen as main components and contain a nonmagnetic metal element (for example, one or more kinds of elements selected out of Au, Ag, and Cu) which does not substantially form any solid solution with the above-mentioned ferromagnetic metal at a mixing ratio not larger than 20at.%.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-189322

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月21日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

F I

H 0 1 F 1/20

H 0 1 F 1/20

C 2 3 C 14/14

C 2 3 C 14/14

F

H 0 1 F 10/12

H 0 1 F 10/12

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平8-350742

(22) 出願日

平成8年(1996)12月27日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 藤森 啓安

宮城県仙台市青葉区吉成2-20-3

(72) 発明者 三谷 誠司

宮城県仙台市太白区八木山緑町7-41-305

(72) 発明者 佐藤 雄一

東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 篠浦 治

東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティーディーケイ株式会社内

(54) 【発明の名称】 磁性薄膜

(57) 【要約】

【解決すべき課題】本発明の課題は、高飽和磁束密度と高比抵抗を同時に実現し、渦電流、強磁性共鳴による損失を低減し、高周波においても高透磁率を示す磁性薄膜を提供することにある。

【解決の手段】本発明においては、平均粒径が20nm以下の強磁性金属微粒子相と高比抵抗強磁性絶縁相がグラニュー構造で存在し、例えば500MHz以上の高周波においても300以上の高い透磁率を示すとともに、1.3T以上の高飽和磁束密度を有する軟磁性薄膜が提供される。特に、強磁性金属相が鉄およびコバルトのいずれか1種以上を主要構成元素としており、かつ強磁性絶縁相が鉄および酸素を主要構成元素とする酸化物であって、前記強磁性金属と実質的に固溶体を形成せず、強磁性金属よりも酸化しにくい非磁性金属元素（例えばAu, Ag, Cuの1種類以上）を20原子%以下の割合で含有することで前記の軟磁性薄膜が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】強磁性金属相と比抵抗が $1000\mu\Omega\text{cm}$ 以上の強磁性絶縁相が存在し、該強磁性金属相を構成する金属粒子の平均粒径が 20nm 以下であることを特徴とする磁性薄膜。

【請求項2】前記強磁性金属相を構成する金属粒子の平均粒径が 10nm 以下であることを特徴とする請求項1に記載の磁性薄膜。

【請求項3】前記強磁性金属相が鉄およびコバルトの中の少なくとも1種類を主要構成元素とし、かつ強磁性絶縁相が鉄および酸素を主要構成元素とする酸化物であることを特徴とする請求項1または2に記載の磁性薄膜。

【請求項4】前記強磁性金属と実質的に固溶体を形成せず、強磁性金属よりも酸化しにくい非磁性金属元素の少なくとも1種類を 20 原子%以下の割合で含有する請求項1～3のいずれか1項に記載の磁性薄膜。

【請求項5】前記強磁性金属と実質的に固溶体を形成せず、強磁性金属よりも酸化しにくい非磁性金属元素がAu, Ag, Cuであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の磁性薄膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は磁性薄膜に関するものであり、特に、高周波での使用に好適な磁気ヘッド、薄膜インダクタ、薄膜トランス、薄膜磁気フィルター等のための軟磁性薄膜に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型化にともなって、各種の電子デバイスや磁気デバイスの高周波化が進められている。例えば磁気ヘッドにおいては、その動作周波数が現在の数十MHzから近い将来には数百MHz以上まで高くされると見込まれている。これに加えて、薄膜インダクタやトランス等のマイクロ磁気デバイスやノイズフィルターについても、高周波化への対応が求められている。しかしながら、例えばNiFe合金等の従来の磁性金属薄膜は、その比抵抗 ρ が低いことから渦電流損失が大きくなり、高周波における透磁率が低下するために、このような高周波機器に対応できないという難点があった。このような技術的背景もあり、数百MHz以上の高周波に対応可能な軟磁性薄膜の実現が要望されている。

【0003】一般的に、磁性材料の周波数特性を制限する原因となるものは、渦電流と磁気共鳴による損失である。まず渦電流損失周波数についてみると、磁性材料の薄膜化と高比抵抗化によって低減される。また強磁性共鳴周波数については、飽和磁化を大きくすること、大きい異方性磁界を付与することにより、より高周波側にシフトされる。即ち、高周波領域において優れた特性を示す磁性材料は、高比抵抗かつ高飽和磁束密度の薄膜体を構成するものである。

【0004】ところで、高い比抵抗を持つ軟磁性薄膜としては、強磁性金属相と非磁性絶縁体相が相分離した状態で存在するグラニューラー構造を持つ軟磁性薄膜が既に知られている。ここでいう「グラニューラー構造」とは、強磁性金属相が微細な粒子として絶縁体相の中に分散した状態で存在する構造を表すものである。

【0005】例えば、特開平4-26105号公報には、「Fe-M-O」（Mは3A族元素および4A族元素から選択される一種以上の元素）で表される軟磁性薄膜が開示されている。

【0006】また、特開平4-62806号公報には、「Co-M-O」（Mは3A族元素、4A族元素および5A族元素から選択される一種以上の元素）で表される軟磁性薄膜が開示されている。

【0007】これらのグラニューラー構造をもつ軟磁性薄膜は、Fe、Coのような強磁性金属元素、該強磁性金属元素よりも酸素と結合しやすい元素M、および酸素によって構成されている。

【0008】この強磁性相と非磁性酸化物絶縁相が相分離した状態にあるグラニューラー構造によれば、高い比抵抗を実現することができる。即ち、電気学会マグネテックス研究会資料MAG-96-158によれば、「Co-M-O」（MとしてGe, Sn, Si, Al）系のグラニューラー構造膜において、M酸化物の生成熱（即ち、Mの酸化のしやすさの程度）により、形成される膜構造が異なり、Co酸化物の生成熱との差が大きいMである程、グラニューラー構造膜の形成が容易である旨の報告がなされている。また、「Co-Al-O」系のグラニューラー構造膜については、原因は明らかにされていないが、Pdを添加することにより、大きな異方性磁界および良好な軟磁性が得られることも報告されている。

【0009】さて、強磁性相と非磁性酸化物絶縁相が相分離したグラニューラー構造を持つ軟磁性薄膜においては、その高比抵抗化のためには膜中の絶縁体相の割合を増加させることが必要であるが、絶縁体相が非磁性であるために、その割合を増加させると飽和磁束密度が減少してしまうという難点があった。即ち、高飽和密度化と高比抵抗化とは相反する関係が存するという問題点があった。

【0010】一方、特開平6-251939号においては、強磁性金属相と強磁性高比抵抗相を有する薄膜として αFe とFe₃Nの2相からなる軟磁性薄膜が開示されている。ここで、Fe₃Nは 1.6T というような高飽和磁束密度を持つ強磁性体であり、かつ αFe が全体積の $20\sim60\%$ を占めていることから、 $1.78\text{T}\sim1.91\text{T}$ というような高飽和磁束密度の薄膜が作製されている。しかしながら、前記Fe₃Nの比抵抗が高く、薄膜全体としての比抵抗は最高でも $100\mu\Omega\text{cm}$ 程度に過ぎないという難点があった。なお、Fe₃Nの比抵抗は具体的には開示されていないけれども、

これが全体積の60%を占める場合もあることからみて、200~300 $\mu\Omega\text{cm}$ 以下であるものと推測される。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記された従来技術において見出された課題を解決すべくなされたものであり、高飽和磁束密度および高比抵抗を同時に実現して、渦電流、強磁性共鳴による損失を低減するとともに、高周波においても高透磁率を示す磁性薄膜を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討、研究した結果、以下の磁性薄膜を見出すに至った。即ち、

(1) 強磁性金属相と比抵抗が1000 $\mu\Omega\text{cm}$ 以上の強磁性絶縁相が存在し、該強磁性金属相を構成する金属粒子の平均粒径が20 nm以下であることを特徴とする磁性薄膜。

【0013】(2) 前記強磁性金属相を構成する金属粒子の平均粒径が10 nm以下であることを特徴とする(1)の磁性薄膜。

【0014】(3) 前記強磁性金属相が鉄およびコバルトの中の少なくとも1種類を主要構成元素とし、かつ強磁性絶縁相が鉄および酸素を主要構成元素とする酸化物であることを特徴とする(1)または(2)の磁性薄膜。

【0015】(4) 前記強磁性金属と実質的に固溶体を形成せず、強磁性金属よりも酸化しにくい非磁性金属元素の少なくとも1種類を20原子%以下の割合で含有する(1)~(3)のいずれかの磁性薄膜。

【0016】(5) 前記強磁性金属と実質的に固溶体を形成せず、強磁性金属よりも酸化しにくい非磁性金属元素がAu, Ag, Cuであることを特徴とする(1)~(4)のいずれかの磁性薄膜。

【0017】

【作用】本発明によれば、金属粒子の平均粒径が20 nm以下である強磁性金属相と高比抵抗の強磁性絶縁相をグラニューラー構造で存在させることで、例えば500 MHz以上の高周波においても300以上の高い透磁率を示し、これに加えて1.3 T以上の高飽和磁束密度を有する軟磁性薄膜を提供することができる。これをより詳細に言えば、前記強磁性金属相については鉄およびコバルトの中の少なくとも1種類を主要構成元素とし、強磁性絶縁相については鉄および酸素を主要構成元素とする酸化物として、前記強磁性金属と実質的に固溶体を形成せず、強磁性金属よりも酸化しにくい非磁性金属元素(例えばAu, Ag, Cu中の少なくとも1種類)を20原子%以下の割合で含有させることにより、本発明に係る軟磁性薄膜を得ることができる。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明に係る磁性薄膜はグラニューラー構造を持つものであり、所定の強磁性金属相を対応の強磁性絶縁体相と相分離した状態で存在させることにより得られるものである。より詳細には、この磁性薄膜は、強磁性金属相と比抵抗が1000 $\mu\Omega\text{cm}$ 以上の強磁性絶縁相とを存在させることで構成されるものであり、該強磁性金属相を構成する金属粒子の平均粒径が20 nm以下であるようにされる。

【0019】より具体的には、例えば鉄を主成分とした強磁性金属相と鉄の酸化物相からなる強磁性絶縁体相を相分離した状態で存在させることにより、本発明に係る磁性薄膜が構成される。即ち、極く微細な金属粒子からなる強磁性金属相を強磁性絶縁相中に分散させることにより、軟磁気特性を得るために好適なグラニューラー構造のものが得られる。このようなグラニューラー構造にすると、強磁性金属相が強磁性絶縁相により分離させられ、結果的に高い比抵抗を示す。さらにいえば、ここでの絶縁相も強磁性を有しているために、高い飽和磁束密度をも示すことになる。かくして、本発明に係る磁性薄膜においては、優れた軟磁気特性を示すとともに、従来は相反するものとされていた高飽和磁束密度と高比抵抗とを同時に実現することができる。

【0020】前記の強磁性金属相を構成する金属としては、先に例示した鉄に加えて、コバルトの単体金属やこれらの合金を選択・使用することができる。また、前記の鉄またはコバルトの単体金属やこれらの合金を主要構成元素とし、後述される他の元素を含有するようにした強磁性金属を用いることもできる。ここで、前記強磁性金属相を構成する金属粒子の平均粒径は20 nm以下(より好ましくは10 nm以下)にすることが好適である。その平均粒径が上記の値(即ち、20 nm)よりも大きいときには、結晶磁気異方性の影響のために軟磁気特性が劣化してしまう。なお、ここでの平均粒径の値は、X線回折による半値幅からの算出値や透過電子顕微鏡による観察の結果として得られた値を指すものである。

【0021】本発明において用いられる強磁性絶縁体相を構成する材料としては、その比抵抗が1000 $\mu\Omega\text{cm}$ 以上のものが選択・使用される。その比抵抗が1000 $\mu\Omega\text{cm}$ よりも低いときには、薄膜全体の比抵抗が低くなり、その結果として高周波特性が劣化することになる。

【0022】前記強磁性絶縁体相を構成する材料としては、例えば鉄の酸化物である $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ を使用することができる。ただし、本発明に係る磁性薄膜を構成する強磁性絶縁体相としては、単相の $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ だけではなく、鉄の酸化物相を局部的に含むようにした、「Fe-O」系の非平衡状態のものであってもよい。また、他の強磁性絶縁体、例えば、 Fe_3O_4 、 ZnFe_2O_4 、 MgFe_2O_4 のスピンelfェライト等によって構成することもできる。

【0023】さらに、本発明に係る磁性薄膜においては、対応の強磁性金属と実質的に固溶体を形成せず、強磁性金属よりも酸化しにくい非磁性金属元素の少なくとも1種類を20原子%以下の割合で含有させることが望ましい。

【0024】ここで、「強磁性金属と実質的に固溶体を形成せず」とは、固溶体を全く形成しない場合の他に、固溶限が15原子%以下と少ない場合も含むことを意味する。例えばCuについてみると、鉄に対しては1.8%を限度として固溶体を形成し、コバルトに対しては10~12%を限度として固溶体を形成するが、このような場合を含めて上記のように表現した。

【0025】なお、対応の強磁性金属と実質的に固溶体を形成せず、強磁性金属よりも酸化しにくい非磁性金属元素を添加することは、強磁性金属相を微細化し、軟磁気特性の実現に好適なグラニュー構造を生成するためには有効である。その理由は、前記軟磁気特性はナノスケールのグラニュー構造（即ち、微細構造）に起因しており、前記非磁性金属元素の添加をすることは、その析出により強磁性金属相の結晶粒の粗大化を抑制する効果を持つことによる。また、前記非磁性金属元素の添加をすることにより、飽和磁束密度を下げることに加えて、比抵抗をも低下させることから、その添加量を20原子%以下にすることが好ましい。この限度を超えて添加した場合には、高い飽和磁束密度が得られなくなるだけでなく、比抵抗も低下してしまう。前記非磁性金属元素としては、対象とする複数種類の金属元素の中の単体金属元素を選択することも可能であるが、その中の2種類以上を添加対象として選択してもよい。

【0026】鉄またはコバルトを主成分とする強磁性金属と実質的に固溶体を形成させないことにより、強磁性金属相を微細化および軟磁気特性の実現に好適なグラニュー構造を得るために有効な非磁性金属元素としては、Au、Ag、Cuを挙げることができる。

【0027】本発明に係る軟磁性薄膜は、例えば反応性スパッタ法や複合ターゲット法を適用することによって製造することができる。前者の反応性スパッタ法においては、強磁性金属をターゲットとして、酸素を含む雰囲気中でスパッタ成膜することにより製造される。このときのターゲットは、鉄またはコバルトの単体金属ターゲットでもよく、その1種以上を含有する合金ターゲットまたは前記強磁性金属と組み合わせた複合ターゲットでもよい。また、前記非磁性金属元素をさらに組み合わせた形態の複合ターゲットであってもよい。

【0028】一方、強磁性金属と強磁性酸化物を組み合わせた形態である、後者の複合ターゲット法では、鉄またはコバルトの単体金属もしくはその合金ターゲットと $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等の強磁性酸化物を組み合わせた複合ターゲット、さらに前記した非磁性金属元素を組み合わせた複合ターゲットを、純Ar雰囲気中でスパッタ成膜するこ

とによって、本発明に係る軟磁性薄膜が製造される。なお、ここでのスパッタ成膜は、酸素を含有する混合ガス雰囲気中で行うこともできる。

【0029】前記スパッタ成膜に適用されるスパッタ法としては、rfスパッタ法以外にイオンビームスパッタ法その他特に制限されるものはない。その成膜時の反応を促進させるためには、軟磁性薄膜を生成させる基板について所要の加熱を施すこともできる。この基板加熱を施す場合には、酸素拡散の恐れがあることから、200℃以下の低温加熱が望ましい。

【0030】本発明に係る軟磁性薄膜は、異方性磁界H_kの付与のために所定の磁界中で成膜することが望ましい。その他に、無磁界中で成膜した後に静磁界中で熱処理することによって前記H_kを付与することもできる。

【0031】また、本発明に係る軟磁性薄膜は、成膜したままの状態でも軟磁気特性を示すものである。さらに、この軟磁気特性に改善を施すために適当な熱処理を行うこともできる。この場合には、例えば、鉄の酸化物で構成される強磁性酸化物相中の酸素が強磁性金属相に拡散することがあるために、300℃以下の温度で熱処理を行うことが好ましい。これを超える高温の熱処理を行うことにより酸素が拡散した場合には、グラニュー構造が破壊されてしまい、良好な軟磁気特性を示さなくなる。また、この酸素の拡散により、飽和磁束密度の低下や比抵抗の低下を生じる可能性もある。

【0032】

【実施例】以下、本発明の実施例および比較例を示し、本発明をさらに説明する。

【0033】試料作製はrfマグネトロンスパッタ装置を用いて行った。

【0034】基板は厚さ0.5mmのコーニング社製製品番号7059のガラス基板およびグラッシーカーボン基板を用い、間接水冷とした。

【0035】ターゲットは、直径100mmの純鉄または純コバルトのターゲットに、 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ チップ、Fe-B(80:20at%)チップ、Au(金)およびV(バナジウム)の非磁性金属チップを、「表1」に示すように、面積比で0~15%組み合わせた複合ターゲットとした。

【0036】ここで、実施例におけるAuは、鉄およびコバルトに対して実質的に固溶体を形成しない非磁性金属として添加された。

【0037】また、比較例におけるVは、鉄に対して固溶体を形成する非磁性金属として添加された。

【0038】なお、Fe-B(80:20at%)チップの比抵抗は300μΩcmであった。

【0039】これに対して、 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ チップの比抵抗は5000μΩcm以上であり、正確な数値は測定不能であった。

【0040】また、スパッタ雰囲気としては純アルゴン

を用いた。

【0041】なお、一部の実施例（実施例6、7）については、強磁性酸化物のチップを用いず、スパッタ雰囲気中に酸素を分圧2%含有した（アルゴン+酸素）混合ガスを用いた反応性スパッタ法により試料を作製した。

【0042】薄膜試料に一軸磁気異方性を付与するため、基板面に平行に250 Oeの磁界を成膜中に永久磁石により印加した。その成膜レートは約2~40 nm/秒であり、膜厚は組成分析用には約100 nmとし、後述するEPM Aによる組成分析用と比抵抗及び磁気特性

の評価用には1 μ mとした。

【0043】前記薄膜試料は成膜したままの状態以下

の測定方法により評価した。

【0044】（1）組成分析はラザフォード後方散乱法（RBS）およびX線マイクロアナライザー（EPM A）により行った。

【0045】（2）比抵抗 ρ の測定は直流4端子法により行った。

【0046】（3）飽和磁束密度Bsと保磁力Hcの測定は振動試料型磁力計（VSM）により行った。

*20 【表1】

*【0047】（4）透磁率 μ の測定についてはパラレルライン法により500 MHzにおいて行った。

【0048】（5）結晶粒径Dは透過電子顕微鏡（TEM）による観察およびX線回折法（XRD）からシェラーの式を適用して求めた。

【0049】この評価結果は「表2」に示されているとおりである。「表2」において、例えば実施例1についてみると、「Fe-O8」と記載されているのは、Oを8原子%、残余をFeとする組成比率を表し、他の実施例、比較例についても同様である。

【0050】以上の結果から本発明の効果は明瞭である。即ち、「表2」における実施例1~9を比較例10~16と対比すれば明らかであるように、各実施例における比抵抗 ρ および飽和磁束密度Bsが同時に改善され、高い透磁率 μ が得られている。

【0051】本発明の実施例によれば、高周波においても損失が少なく、高い透磁率 μ が得られる磁性薄膜を得ることができる。

【0052】

試料番号	ターゲット	γ Fe ₂ O ₃	Fe-B	非磁性金属	備考
1 実施例	純鉄	10	0	0	
2 実施例	純鉄	15	0	0	
3 実施例	純鉄	10	0	Au: 0.5	
4 実施例	純鉄	10	0	Au: 1.5	
5 実施例	純鉄	10	0	Au: 10	
6 実施例	純鉄	0	0	0	反応性スパッタ
7 実施例	純鉄	0	0	Au: 10	反応性スパッタ
8 実施例	純コバルト	10	0	0	
9 実施例	純コバルト	10	0	Au: 1.5	
10 比較例	純鉄	0	0	0	
11 比較例	純鉄	10	0	Au: 15	
12 比較例	純鉄	5	0	0	
13 比較例	純鉄	0	20	0	
14 比較例	純鉄	10	0	V: 20	
15 比較例	純コバルト	0	0	0	
16 比較例	純コバルト	0	20	0	

（注）直径100mmのターゲット上のチップの面積比を%で表示した。

【0053】

【表2】

試料番号	組成 at%	B _s T	H _c Oe	ρ $\mu\Omega\text{cm}$	μ —	D nm
1 実施例	Fe-O8	1.7	1.9	750	650	9
2 実施例	Fe-O12	1.5	1.2	980	650	8
3 実施例	Fe-O8 -Au1	1.6	0.8	740	650	5
4 実施例	Fe-O8 -Au3	1.5	0.5	650	750	5
5 実施例	Fe-O8 -Au12	1.4	0.9	500	550	4
6 実施例	Fe-O10	1.6	1.5	600	520	7
7 実施例	Fe-O12-Au8	1.3	0.9	550	680	4
8 実施例	Co-Fe5-O8	1.4	1.1	680	600	8
9 実施例	Co-Fe5-O8-Au3	1.3	0.9	600	650	4
10 比較例	Fe	2.1	4.2	15	40	45
11 比較例	Fe-O8-Au22	0.8	26	280	30	4
12 比較例	Fe-O8	1.8	12	150	50	32
13 比較例	Fe-B5	1.6	5.4	80	70	25
14 比較例	Fe-O9-V23	0.9	32	290	50	31
15 比較例	Co	1.6	4.8	15	30	42
16 比較例	Co-Fe20-B5	1.7	3.2	65	120	27

【0054】

【発明の効果】上記した詳細な説明から理解されるように、本発明によれば、高飽和磁束密度および高比抵抗を

同時に実現して、渦電流、強磁性共鳴による損失を低減するとともに、高周波においても高透磁率を示す磁性薄膜が得られる。